



REC'D 11 SEP 2000

WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

EP 00/06736

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine
Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Wäßriges Kraftstoffgemisch"

ETW

am 23. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die Cognis Deutschland GmbH in Düsseldorf/Deutschland
umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüngli-
chen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol
C 01 L 1/32 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 6. April 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 34 689.5

Joost

Patentanmeldung

Wäßriges Kraftstoffgemisch

H 4043

Verbrennungskraftmaschinen, die mit brennbaren Kohlenwasserstoffen betrieben werden, verursachen systembedingt Emissionen, in Form von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und -dioxid und Ruß. In den letzten Jahren haben sich daher die Anforderungen an die Emissionswerte von Verbrennungskraftmaschinen kontinuierlich verschärft. Dies gilt nicht nur für Motoren in Fahrzeugen aller Art, sondern auch für stationär betriebene Aggregate, beispielsweise Dieselmotoren, die als Stromerzeuger bzw. als Blockkraftwerk eingesetzt werden. In der Bundesrepublik Deutschland ist die Technische Anleitung Luft (TA Luft) maßgeblich, die für stationäre Dieselaggregate NO_x -Grenzwerte von maximal 2.000 mg/m^3 und Rußgrenzwerte von maximal 130 mg/m^3 vorschreibt. In Zukunft werden diese Werte weiter verschärft, geplant sind NO_x -Grenzwerte von 1.000 mg/m^3 und Rußgrenzwerte von 50 mg/m^3 .

Es ist daher ein erheblicher Bedarf der betroffenen Industrie an emissionssenkenden Maßnahmen gegeben. Es ist bereits lange bekannt, daß der Zusatz von Wasser zum Treibstoff bei dessen Verbrennung eine merkliche Reduktion von NO_x , Ruß und CO ermöglicht. Allerdings ist Wasser nur zu geringen Anteilen in Kohlenwasserstoffen löslich. In Dieselöl z.B. lösen sich nur etwa 5 Gew.-% Wasser. Bei höheren Anteilen kommt es zu einer Phasenseparierung. Daher ist es notwendig, wenn höhere Anteile an Wasser mit Kohlenwasserstoffen formuliert werden sollen, geeignete Emulgatorsysteme einzusetzen. Aus der OS 28 54 540 sind wässrige Kraftstoffe bekannt, die eine Emulgatorkombination aus Alkoholen und Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid oder Propylenoxid an C_{9-21} Carbonsäureamide enthalten. Die Emulgatoren sind in Mengen von 0,5 bis 26 Gew.-% enthalten. Als Alkohole werden solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome offenbart. Die DE 37 09 195 A1 beschreibt lagerstabile wässrige Kraftstoffzusammensetzungen, die neben Kohlenwasserstoffen eine Kombination aus 1,0 bis 3,5 Gew.-% eines Emulgators und 0,5 bis 10 Gew.-% C_{1-8} Alkohole enthalten. Die WO 85/04183 schlägt wässrige Treibstoffe vor, die

als Emulgatoren 0,5 bis 3,0 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole mit 12 bis 14 C-Atomen enthalten, wobei in dem Dokument keine konkreten Angaben über den Grad der Ethoxylierung gemacht werden.

Die vorgeschlagenen wäßrigen Treibstoffe können aber zum einen die erhöhten Anforderungen an die Emissionsgrenzwerte nicht erfüllen, zum anderen kann die Anwesenheit von Emulgatoren zu Störungen der Motoren führen, z.B. zur Bildung von Ablagerungen an den Einspritzdüsen oder Ventilen.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche wäßrigen Treibstoffsysteme bereitzustellen, welche die obigen Nachteile nicht aufweisen. Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Auswahl bestimmter Emulgatorensysteme gelöst werden kann.

Eine erste Ausführungsform betrifft ein Kraftstoffgemisch für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend Kraftstoffe, Wasser und Emulgatoren, sowie gegebenenfalls weitere Additive, wobei als Emulgatoren eine Mischung aus (A) verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und (B) ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol enthalten ist. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß diese Kombination von Emulgatoren eine gute und sehr schnelle Emulgierbarkeit von Treibstoffen und Wasser ermöglicht, wobei die Einsatzmengen an Emulgator deutlich unterhalb der bekannten Mengen liegen kann. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Kraftstoffgemische 60 bis 95 Gew.-% des Kraftstoffs, 5 bis 35 Gew.-% Wasser, 0,01 bis 5 Gew.-% Emulgatoren (A) und (B) und 0 bis 2,5 Gew.-% weitere Additive. Besonders bevorzugt sind dabei Kraftstoffgemische, die 65 bis 90 Gew.-% eines Kraftstoffs, 25 bis 35 Gew.-% Wasser, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Emulgatoren (A) und (B) und 0,01 bis 0,5 Gew.-% weitere Additive enthalten.

Unter Kraftstoffe werden im Rahmen dieser Anmeldung alle energieliefernden Betriebsstoffe,
deren freie Verbrennungsenergie in mechanische Arbeit umgesetzt wird, verstanden. Dazu zählen alle Arten von bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssiger Motor- und Flugkraftstoffe. Motorkraftstoffe, z.B. für PKW- oder LKW-Motoren, enthalten in der Regel Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzin- oder höhersiedende Erdöl-Fractionen. Dieseltreibstoffe werden aus Gasöl durch Cracken oder aus Teeren, die bei der Schwelung von Braun- oder Steinkohle gewonnen werden, erhalten. Übliche Produkte haben eine Dichte zwischen 0,83

und 0,88 g/cm³, einen Siedepunkt zwischen 170 und 360 °C und Flammpunkte zwischen 70 und 100 °C. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre sind Diesel- und Heizöle bevorzugte Treibstoffe. Bei den erfindungsgemäßen Kraftstoff/Wasser-Mischungen beträgt der Wassergehalt, bezogen auf die Mischung, mindestens 5 Gew.-% und höchstens 35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind solche wäßrigen Mischungen, die etwa 70 Gew.-% Kraftstoff und etwa 30 Gew.-% Wasser enthalten. Zu diesen Mischungen wird dann das unten beschriebene Emulgatorsystem in den angegebenen Mengen zugesetzt.

Bei den Emulgatorenkomponenten (A) und (B) handelt es sich jeweils um bekannte Stoffklassen. Unter Fettalkoholen der Komponente (A) sind Alkohole der Formel (I) zu verstehen,



in der R¹ für einen verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Isotridecyl-, Isohexadecyl-, Isostearyl- oder 2-Hexyl-1-Decanalkohol und 2-Octyldecanol, sowie deren technische Mischungen. Verzweigte Fettalkohole des hier angesprochenen Typs können z.B. nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Oxo- oder Guerbet-Synthese erhalten werden. Die Produkte der Guerbet-Synthesen, die zu einheitlich in α -Stellung verzweigten Alkohole führen, sind bevorzugte Alkohole im Sinne der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugt sind solche Kraftstoffe, die als Komponente (A) verzweigte, gesättigte Fettalkohole mit 14 bis 24 C-Atomen enthalten.

Bei den Verbindungen der Komponente (B) handelt es sich ebenfalls um bekannte Verbindungen, die durch Umsetzung von Fettalkoholen der C-Kettenlänge 12 bis 18 mit Ethylenoxid unter Druck und in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren erhalten werden. Zu Einzelheiten des Verfahrens sei auf "Surfactants in Consumer Products", Editor J. Falbe, Springer-Verlag, 1987, Seiten 87 bis 93 und die dort zitierte Literatur verwiesen. Geeignete Fettalkoholethoxylate enthalten pro Mol Fettalkohol 1 bis 10 Mol Ethylenoxideinheiten. Vorzugsweise dienen Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol als Ausgangsprodukte für die Ethoxylierung. Beispiele für geeignete Fettalkohole sind Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol. Geeignete ungesättigte Fettalkohole sind beispielsweise Oleylalkohol oder 10-Undecen-1-ol. Die

Fettalkoholethoxylate können in den erfindungsgemäßen Treibstoffen auch als Mischungen der verschiedenen Ethoxylate vorliegen.

Es ist weiterhin bevorzugt, die Komponente (A) und (B) in Mengenverhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 4 einzusetzen. Die Einsatzmenge der Emulgatorkomponenten (A) und (B) beträgt in Summe vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen jeweils auf die Menge Kraftstoff und Wasser.

Neben den oben beschriebenen Emulgatoren (A) und (B) können auch andere, dem Fachmann geeignete nichtionische Emulgatoren, in untergeordneten Mengen (d.h. etwa 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Menge an (A) und (B)) enthalten sein. In der Regel wird man aber auf zusätzliche Emulgatoren verzichten und solche Kraftstoffe verwenden, die nur die Emulgatoren (A) und (B) enthalten.

Neben den Emulgatoren (A) und (B) können die Kraftstoffe noch weitere Additive enthalten, vorzugsweise Korrosionsinhibitoren, z.B. quarternierte Ammoniumverbindungen oder Carbonsäureamide und deren Derivat. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung von ethoxylierten Carbonsäureamiden als Korrosionsinhibitoren. Solche Amide folgen der allgemeinen Formel (II)



in der R^2 für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, ggf. zyklischen Alkylrest mit 1 bis 24 C-Atomen, X für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest oder einen Rest $-(C_2H_2-O)_n-H$ steht, und R^3 einen Rest $-(C_2H_2-O)_m-H$ oder einen Rest $N-Y-(C_2H_2-O)_m-H$ bedeutet, wobei Y für einen zweiwertigen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht und n und m unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten. Die Produkte der Formel (II)

können durch Amidierung von Fettsäuren bzw. Fettsäuremischungen und anschließender Ethoxylierung erhalten werden. Geeignete Fettsäuren sind Octan-, Decan-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Behen-, Arachin-, Öl-, Eruca-, Rizinolsäure oder deren Gemische, wie sie z.B. im Kokosfett, Palmöl, Sonnenblumenöl, Safloröl, Sojaöl, Rizinusöl, Walöl, Fischöl oder Talgfett vorkommen. Dabei sind solche Amide bevorzugt, die 12 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten und mit 0,5 bis 5 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise 1 bis 3 Mol Ethylenoxid pro Mol

Carbonsäureamid, umgesetzt wurden. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung eines Tallölfettsäuremonoethanolamids mit 1,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Amid. Bei der Herstellung dieser Verbindungen entstehen neben den gewünschten Umsetzungsprodukten auch Nebenprodukte, beziehungsweise es verbleiben Edukte im Produkt, insbesondere Ethanolamin, Triethanolamin oder Tallölfettsäure. Derartige technische Mischungen sind auch Teil der Erfindungsoffenbarung.

Das erfindungsgemäße Emulgatorsystem wird den Kraftstoffen in Mengen von 0,01 bis maximal 5 Gew.-% zugesetzt. Dazu kann vorzugsweise ein wasserfreies Additivpaket verwendet werden, enthaltend die Komponenten (A), (B) und optional weitere Hilfsstoffe.

Ein weiterer Gegenstand betrifft daher derartige wasserfreie Additivkonzentrate für wäßrige Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol und ethoxylierte Carbonsäureamide. Dabei enthalten diese Konzentrate die Emulgatorkomponente (A) in Mengen von 10 bis 30 Gew.-%, die Emulgatorkomponente (B) in Mengen von 30 bis 60 Gew.-% und die ethoxylierten Carbonsäureamide in Mengen von 15 bis 30 Gew.-%.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Kraftstoffen wobei man den wäßrigen Kraftstoffen ein Additivkonzentrat nach der obigen Beschreibung dem Kraftstoff/Wasser-Gemisch in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% zusetzt, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%.

Beispiele

Es wurde ein Additiv-Konzentrat hergestellt, enthaltend 20 Gew.-% 2-Hexyl-1-Decanol, 54 Gew.-% Oley/Cetyl-Alkohol x 2 EO und 26 Gew.-% Tallölfettsäuremonoethanolamid x 1,5 EO, und dieses dann zu einer Mischung aus 70 Gew.-% Dieselöl und 30 Gew.-% Wasser zugegeben. Die Einsatzmenge des Additivkonzentrats lag bei 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser und Dieselöl. Nach kurzem Umrühren bildete sich eine stabile Emulsion, die problemlos in einem Dieselaggregat verbrannt werden konnte.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoff/Wasser-Mischungen eignen sich als Treibstoffe für Verbrennungsmotoren aller Art, vorzugsweise jedoch für Dieselmotoren, insbesondere stationär betriebene Dieselmotoren, wie sie für Blockkraftwerke eingesetzt werden. Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Treibstoffe ist es möglich, die Emission an Ruß und NO_x unterhalb der heutigen sowie zukünftigen Grenzwerte der TA-Luft zu verringern, ohne daß es zu Beeinträchtigungen des Verbrennungsvorganges oder des Motors kommt. Die erfindungsgemäßen Kraftstoffmischungen sind weiterhin lagerstabil, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und können einfach durch mechanisches Vermischen des Emulgatorsystems mit dem wäßrigen Treibstoff erhalten werden.

Patentansprüche

1. Kraftstoffgemisch für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend brennbare Kohlenwasserstoffe, Wasser und Emulgatoren, sowie gegebenenfalls weitere Additive, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgatoren eine Mischung aus

(A) verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und

(B) ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol

enthalten ist.

2. Kraftstoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (A) und (B) in Summe in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% enthalten sind.
3. Kraftstoffgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten
 - a) 60 bis 95 Gew.-% Kraftstoff
 - b) 5 bis 35 Gew.-% Wasser
 - c) 0,01 bis 5 Gew.-% Emulgatoren
 - d) 0 bis 2,5 Gew.-% weitere Additive
4. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten
 - a) 65 bis 90 Gew.-% Kraftstoff
 - b) 25 bis 35 Gew.-% Wasser
 - c) 0,01 bis 0,5 Gew.-% Emulgatoren
 - d) 0,01 bis 0,5 Gew.-% weitere Additive
5. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kraftstoff Dieselöl enthalten ist.

6. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Additive Korrosionsinhibitoren enthalten sind.
7. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Korrosionsinhibitoren ethoxylierte Carbonsäureamide enthalten sind.
8. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (A) und (B) im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 4 enthalten sind.
9. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (A) ausgewählt sind aus der Gruppe der verzweigten, gesättigten Fettalkohole mit 14 bis 24 C-Atomen.
10. Kraftstoffgemisch nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren (B) ausgewählt sind aus der Gruppe der ethoxylierten Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol.
11. Wasserfreies Additivkonzentrat für wäßrige Kraftstoffe für Verbrennungskraftmaschinen, enthaltend verzweigtkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol und ethoxylierte Carbonsäureamide.
12. Wasserfreies Additivkonzentrat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gew.-% verzweigte Fettalkohole, 30 bis 60 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole und 15 bis 30 Gew.-% ethoxylierte Carbonsäureamide enthält.
13. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Kraftstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den wäßrigen Kraftstoffen ein Additivkonzentrat nach den Ansprüchen 11 oder 12 in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% zusetzt.

Zusammenfassung

Durch Einsatz von Emulgatorsystemen, enthaltend verzweigtkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen und ethoxylierten Fettalkoholen mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, in wäßrigen Dieselölen wird bei der Verbrennung die Emission an NO_x und Ruß deutlich verringert.